

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-229336

(P2003-229336A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl.

H01G 9/058  
9/038

識別記号

FI

H01G 9/00

テマコード\* (参考)

301A

301D

審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全5頁)

(21) 出願番号 特願2002-26379(P2002-26379)

(22) 出願日 平成14年2月4日 (2002.2.4)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市大字小串1978番地の96

(72) 発明者 大矢 修生

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 浅野 之彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(72) 発明者 八尾 滋

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興  
産株式会社高分子研究所内

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用電極

(57) 【要約】

【課題】高温雰囲気への耐久性および取り扱い工程でのトラブルなどの問題が少ない電気二重層キャパシター用セバレータおよび電気二重層キャパシターを提供する。

【解決手段】非直線性微細孔を有するポリイミド多孔質膜および電解質溶液からなるセバレータと一対の分極電極とを構成要素とする電気二重層キャパシター、及び平均孔径0.01~10 $\mu$ m、空孔率20~80%、ガーレー値50~1000秒/100ml、フィルム厚さが5~300 $\mu$ mで、非直線性微細孔を有するポリイミド多孔質膜を構成要素として持つ電気二重層キャパシター用セバレータ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる分極電極、セパレータおよび電解質溶液を構成要素とする電気二重層キャパシター。

【請求項2】電解質溶液が、非水電解液である請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項3】多孔質炭化膜が、平均孔径0.01~10 $\mu$ m、空孔率20~80%、厚さ5~300 $\mu$ mである請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項4】多孔質炭化膜が、非直線性微細連続孔を有する多孔質耐熱性ポリマー膜を炭素化または黒鉛化したものである請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項5】多孔質炭化膜が、非直線性微細連続孔を有する多孔質耐熱性ポリイミド膜を炭素化または黒鉛化したものである請求項1に記載の電気二重層キャパシター。

【請求項6】請求項1~4のいずれかに記載の電気二重層キャパシターに使用される非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる分極電極。

【請求項7】平均孔径0.01~10 $\mu$ m、空孔率20~80%、厚さ5~300 $\mu$ mである非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる電気二重層キャパシター用電極。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明はパソコンのバックアップ電源、セルモーター起動用電源、自動車用電源などに好適な高容量の電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用電極に関するものであり、特にイオン移動が容易である孔構造を持つ分極電極を使用することにより高電圧耐久性を有する電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用電極に関するものである。この明細書において、非直線性微細連続孔とは、任意の表面から細孔が通路状に他の表面まで連続している、いわゆる開放孔をいい、細孔が屈曲しながらある面から反対面に通じているもの（貫通孔）をいう。

【0002】

【従来の技術】電気二重層キャパシターとは、一対の分極電極と電解液界面に生じる電気二重層を利用したファラッドオーダの大きな静電容量を持つキャパシターのことである。充放電は電解質イオンの電極表面への物理吸脱着現象であるため、化学反応を利用する二次電池に比べると、エネルギー密度は小さいが充放電による劣化が極めて小さい。電気二重層キャパシターにおける電極材としては、高い電気伝導度、高い耐腐蝕性、電気化学的な安定性、イオン種を可逆的に吸着脱離できること、重金属を含まないことが求められる。

【0003】このため、分極電極の基材としては、一般的には粉末状活性炭をバインダーと一緒にプレス成形又は圧延ロールして分極電極としたものと、フェノール

系、レーヨン系、アクリル系、ビッチ系などの繊維を耐炭化および炭化賦活処理して活性炭又は活性炭素繊維とし、これをフェルト状、繊維状、または紙状などの分極電極としたものが使用されている。

【0004】しかし、最近では、さらに、耐電圧とエネルギー密度が大きく急速充放電性に優れ、高電圧印加時の充放電サイクル耐久性に優れた電気二重層キャパシターの実現が望まれており、分極電極の基材についても種々の提案がなされている。

【0005】例えば、特開平11-297580号公報には、炭素-フッ素結合を有するバインダー物質を含まない活性炭電極が記載されている。また、特開平11-322322号公報には、アルカリ金属、アルカリ土類金属からなる元素の合計含有量が100ppm以上2000ppm以下であり非水系電解液中で、 $Li/Li^+$ を対局とした場合の自然電位が1.5V以上2.85V以下である炭素質物質を主材料とする電極を使用した電気二重層キャパシターが記載されている。また、特開2000-124084号公報には、特定の大きな比表面積を有する多孔質炭素物質を主成分とする分極性電極を正極とし、小さな比表面積を有し密度が1.8~2.23g/cm<sup>3</sup>で炭素物質にリチウムイオンを吸蔵させた非分極電極を負極とした耐電圧とエネルギー密度が大きく、急速充放電性に優れた電気二重層キャパシターが記載されている。

【0006】しかし、いずれの電気二重層キャパシター用分極電極の電極材料も、活性炭粉末と熱可塑性樹脂とを加圧成型して得るものであり、分極電極の静電容量が小さい。この発明者らは、電気二重層キャパシターの分極電極の比表面積と電気二重層キャパシターの静電容量との関係に着目し検討した結果、比表面積が大きいほど静電容量を高めることができるの原理にもかかわらず従来技術では比表面積と単位体積当たりの静電容量とが比例関係にないことを見出した。これは、高比表面積の電極材料であってもそのイオン移動抵抗が大きい場合は、利用されない細孔が多いためである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、充放電時のイオン移動がスムーズな分極電極を使用することによって静電容量が大きい電気二重層キャパシターおよび該キャパシター用電極を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる分極電極、セパレータおよび電解質溶液を構成要素とする電気二重層キャパシターに関する。また、この発明は、前記の電気二重層キャパシターに使用される非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる分極電極に関する。さらに、この発明は、平均孔径0.01~10 $\mu$ m、空孔率20~80%、厚さ5~300 $\mu$ mである非直線性微細連

続孔を有する多孔質炭化膜からなる電気二重層キャパシター用分極電極に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 電解質溶液が、非水電解液である前記の電気二重層キャパシター。

2) 多孔質炭化膜が、平均空孔径0.01~10 $\mu$ m、空孔率20~80%、厚さ5~300 $\mu$ mである前記の電気二重層キャパシター。

3) 多孔質炭化膜が、非直線性微細連続孔を有する多孔質耐熱性ポリマー膜を炭素化または黒鉛化したものである前記の電気二重層キャパシター。

4) 多孔質炭化膜が、非直線性微細連続孔を有する多孔質耐熱性ポリイミド膜を炭素化または黒鉛化したものである前記の電気二重層キャパシター。

【0010】この発明の電気二重層キャパシターにおいては、非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜からなる分極電極を使用することが必要であり、直線的な貫通孔を設けた多孔質炭化膜では、比表面積が小さく電気二重層キャパシターの静電容量を大きくすることができない。

【0011】前記の非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜は、好適には非直線性微細連続孔を有する高耐熱性樹脂製の多孔質膜を嫌気性雰囲気下800~1800℃、好適にはさらに1800~3000℃の範囲内の温度（場合によってはさらに3000~3500℃の範囲内の温度）で、必要ならば張力下あるいは多孔膜表面に垂直に圧力を加えながら加熱して炭化することによって得ることができる。前記の炭化における嫌気性雰囲気とは、酸素など酸化活性の気体がないことが必要であり、嫌気性気体には、アルゴン、ヘリウム、窒素などが適当であり、特に2000℃以上の温度範囲での熱処理に際してはアルゴン、ヘリウム雰囲気であることが必要である。

【0012】前記の高耐熱性樹脂としては、酸成分とジアミン成分とを縮重合し加熱によって高分子量かつ高耐熱性ポリマーとなる樹脂、好適には芳香族ポリイミドが挙げられる。高耐熱性樹脂製の多孔質膜は、例えばポリイミド前駆体からなる溶液をフィルム状に流延し、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒に接触させることによってポリイミド前駆体を析出させて、微細な連続孔のポリイミド前駆体多孔質フィルムを得た後、該ポリイミド前駆体多孔質フィルムを熱イミド化処理或いは化学イミド化処理することによって得ることができる。

【0013】前記の非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜は、好適にはガラス転移温度が250℃以上の（または250℃以下の温度ではガラス転移温度を示さない）ポリイミドを与える極限粘度数値が2.2以上のポリイミドまたは該ポリイミドを与えるポリイミド

前駆体の有機溶媒溶液を溶媒置換誘起の粘弾性相分離によりポリマー成分を析出し、多孔質化することによって得ることができる。前記のポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液は、ポリイミドまたはポリイミド前駆体の濃度が12重量%以下でかつ溶液粘度が400ポイズ以上であることが好ましい。また、前記の溶媒置換誘起は、溶媒置換速度調整材を用いて凝固溶媒とポリイミドまたはポリイミド前駆体の有機溶媒溶液との直接接触を避けて行うことが好ましい。

10 【0014】前記の溶媒置換速度調整材としては、前記多層フィルムを凝固溶媒と接触させてポリイミド前駆体を析出させる際に、ポリイミド前駆体の溶媒及び凝固溶媒が適切な速度で透過する事が出来る程度の透過性を有するものが好ましい。溶媒置換速度調整材としては、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、セルロースなどを材料とした不織布或いは多孔膜などが用いられ、特にポリオレフィン製の微多孔質膜を用いた際に、製造されたポリイミド多孔質フィルム表面の平滑性に優れるので好適である。

20 【0015】ポリイミド前駆体を流延させて、溶媒置換速度調整材を介して凝固溶媒と接触させることでポリイミド前駆体の析出、多孔質化を行う。ポリイミド前駆体の凝固溶媒としては、エタノール、メタノール等のアルコール類、アセトン、水等のポリイミド前駆体の非溶媒またはこれら非溶媒99.9~40重量%と前記ポリイミド前駆体の溶媒0.1~60重量%との混合溶媒を用いることができる。非溶媒および溶媒の組合わせには特に制限はないが、凝固溶媒に非溶媒と溶媒からなる混合溶媒を用いた場合に析出したポリイミド前駆体の多孔質構造が均一となるので好適である。特に、凝固溶媒として、ポリイミド前駆体の溶媒0.1~50重量%と非溶媒99.9~50重量%とからなる混合溶媒を用いることが好ましい。

【0016】多孔質化されたポリイミド前駆体フィルムは、ついで熱イミド化処理或いは化学イミド化処理が施される。ポリイミド前駆体フィルムの熱イミド化は、溶媒置換速度調整材を取除いたポリイミド前駆体多孔質フィルムをビン、チャック或いはピンチロール等を用いて熱収縮が生じないように固定し、大気中にて280~500℃で5~60分間行われる。

40 【0017】このようにして製造される非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜は、前記製造条件の選択によっても多少異なるが、平均空孔径0.01~10 $\mu$ m（好適には0.01~2 $\mu$ m）、空孔率20~80%（好適には25~65%）、厚さが5~300 $\mu$ m（好適には10~150 $\mu$ m）である。

【0018】前記の非直線性微細連続孔を有するポリイミド多孔質膜を嫌気性雰囲気下で温度800~1800℃で加熱することによって、非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜を得ることができる。前記の範囲内の温

度で焼成すると、無定形に近い、あるいは、結晶化度が約20%以下の炭化物を得ることができる。また、多孔質ポリイミド膜を前記のように嫌気性雰囲気下で温度800-1800℃で加熱炭素化することによって、非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜を得ることができる。

【0019】また、前記のように嫌気性雰囲気下で温度800-1800℃で加熱した後、さらに嫌気性雰囲気下で温度1800-3500℃で加熱することによって、非直線性微細連続孔を有し、高度の結晶化度の炭化物からなる多孔質黒鉛膜を得ることができる。

【0020】前記のいずれかの方法によって、平均孔径0.01-10μm、空孔率20-80%、厚さ5-300μmで、好適には密度1.7-2.2g/cm<sup>3</sup>の非直線性微細連続孔を有する多孔質炭化膜を得ることができる。

【0021】この発明に用いる電解液としては、水溶液系電解液および非水電解液（有機溶媒系電解液）のいずれでもよいが、非水電解液が好適である。具体例としては、非プロトン性極性溶媒で誘電率が高いもの、あるいは粘度が低いもの、電気化学的に安定で且つ下記に示される電解質塩を良く溶解する有機溶媒やその混合物が選ばれる。これらの具体例としては、プロピレンカーボネート（PC）、エチレンカーボネート（EC）、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート（EMC）等のカーボネート類、γ-ブチロラクトン（BL）等のラクトン類、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAC）等のアミド系溶剤、スルホラン、アセトニトリル、ジメチルスルフォキシド（DMSO）、テトラヒドロフラ

ン、ジメトキシエタン等が挙げられる。

【0022】また、電解質塩の具体例としては、4級化アルキルアンモニウム塩が非水溶媒中での電解質として好ましく、具体例としては（R<sub>4</sub>N）<sup>+</sup>（M）<sup>-</sup>の構造のものが用いられる。Rで示されるアルキル基としてはメチル、エチル、ブチル基等が例示され、アニオン成分であるMとして、テトラフルオロホウ素（BF<sub>4</sub>）、パークロレート（ClO<sub>4</sub>）基等が例示される。

【0023】この発明のセパレータとしては、例えば、コンデンサーペーパーと呼ばれる高密度コンデンサーペーパー、電解紙と呼ばれる低密度コンデンサーペーパー、ポリエチレン、ポリプロピレンのフィルムで微孔性をもたせたもの、ポリエチレン繊維やポリプロピレン繊維を使用した不織布、これらポリオレフィン系不織布のスルホン化物などが挙げられる。

【0024】この発明の電気二重層キャパシタは、前記の多孔質炭化膜を分極電極として、例えばこの分極電極とステンレス、白金、グラファイト板などの集電体とを導電性接着剤で接着して正極と負極とを作製し、セパレータを挟んだ状態でポリフッ化エチレン樹脂製フレ

ムなどの容器中に収納し、必要ならばネオプレンゴムなどのガスケットを設け、容器内に電解液を好ましくは減圧状態で注入し、この電解液をセパレータに十分含浸せしめることによって得ることができる。

【0025】

【実施例】次に実施例及び比較例を示し、この発明について更に詳細に説明するが、この発明はこれらに限定されるものではない。以下の各例において、平均孔径、空孔率は以下によって求めたものである。

【0026】①平均孔径

多孔質フィルム表面の走査型電子顕微鏡写真より、任意の50点以上の開孔部について孔面積を測定し、該孔面積の平均値から次式に従って孔形状が真円であるとした際の平均直径を計算より求めた。次式のS<sub>a</sub>は孔面積の平均値を意味する。

$$\text{平均孔径} = 2 \times (S_a / \pi)^{1/2}$$

【0027】②空孔率

所定の大きさに切取った多孔質フィルムの膜厚及び重量を測定し、目付重量から空孔率を次の式によって求めた。次式のSは多孔質膜の面積、dは膜厚、wは測定した重量、Dは膜の密度を意味し、ポリイミドの密度は1.34g/cm<sup>3</sup>とし、炭化物の真密度は1.7×[1-結晶化度(%) + 2.2×結晶化度(%)]g/cm<sup>3</sup>とした。

$$\text{空孔率} = S \times d \times D / w \times 100$$

【0028】実施例1

正極用に膜厚37μm、平均孔径0.02μm、空孔率45%の非直線性微細多孔質ポリイミドフィルムを1400℃で不活性雰囲気下に加熱することによって炭化して得られた平均孔径0.18μm、空孔率43%、結晶化度27%、曲げ強度0.5GPa、厚さ30μmの多孔質炭化膜（断面の走査型電子顕微鏡写真の結果およびこの多孔質炭化フィルムをメタノールが通過したことから微細な連続孔を有していることを確認）を用い、負極用に多孔質ポリイミドフィルムを2600℃で不活性雰囲気下に加熱することによって炭化黒鉛化して得られた平均孔径0.14μm、空孔率40%、結晶化度94%、曲げ強度0.9GPa、厚さ27μmの多孔質炭化膜（断面の走査型電子顕微鏡写真の結果およびこの多孔質炭化フィルムをメタノールが通過したことから微細な連続孔を有していることを確認）を窒素雰囲気中300℃で3時間熱処理した後、アルゴン雰囲気グローブボックスへ移した。

【0029】ポリエチレン製セパレータを2枚の多孔質炭化膜からなる電極で挟み、その外側に集電体として白金2枚で全体を挟み込んだ。その後、集電体、電極、セパレータがよく接触するように外側からポリフッ化エチレン樹脂板を介しボルトで挟んだ。得られたオープンセル型キャパシタを金属リチウム箔に圧着し、リチウム

質溶液に浸漬した。次にリチウム極と多孔質炭化膜とをリード線でつなぎ、約1時間短絡させた。短絡させた後、多孔質炭化膜とリチウム電極との間に電圧計を接続して測定した自然電位は2枚とも2.1Vであった。その後、電極部を分解して、多孔質炭化膜電極体を2枚取り出した。

【0030】これらの多孔質炭化膜2枚に、1.3Mのトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレート／プロピレンカーボネート＋エチレンカーボネート（50／50、容量比）の電解質溶液を十分に含浸させたものを各々正極、負極とし、ポリエチレン製セパレータを両極間に配置してコイン型セルを組み立てた。得られた電気二重層

キャパシタ－の内部抵抗は1.85Ωであり、室温で3.8Vの電圧を1時間印加した後、1.18mAで1Vまで定電流放電して求めた初期静電容量は3.4F/g、初期エネルギー密度は5.02Jであった。電圧印加条件下におけるキャパシタ－の長期的な作動信頼性を評価するため室温下で3.8Vの電圧を800時間印加した後のエネルギー密度の変化率は-8%であった。

【0031】

【発明の効果】この発明によると、イオン移動が容易である孔構造を有する分極電極を使用することによって、高電圧耐久性を有する電気二重層キャパシタ－および該キャパシタ－用電極が得られる。

**This Page Blank (uspto)**